

10/049463
PCT/FR00/02136

REC'D 26 SEP 2000

WIPO PCT

BREVET D'INVENTION

FR 00 / 02136

8/2

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 13 IIIII 2000

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

DOCUMENT DE PRIORITÉ
PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS Cédex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30



2



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir en lettres capitales

08 540a W/170299

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES **29 JUIL 1999**
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL **9909859**
DÉPARTEMENT DE DÉPÔT **75 INPI PARIS**
DATE DE DÉPÔT **29 JUIL 1999**

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

ELF ATOCHEM S.A.
DCRD/DPI
Cours Michelet - La Défense 10
F-92091 PARIS LA DEFENSE Cedex
Attn : Michel RIEUX

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention ☐ demande divisionnaire

☐ certificat d'utilité ☐ transformation d'une demande de brevet européen

demande initiale

☒ brevet d'invention

☐ certificat d'utilité n°

date

n° du pouvoir permanent : PG 03663 références du correspondant : MRI/SD - AM 1512 téléphone : 01 49 00 71 76

Établissement du rapport de recherche

☐ différé

☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance

☐ oui

☒ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

PROCEDE DE FABRICATION DE LA CYANHYDRINE DE LA METHYL ETHYL CETONE

3 DEMANDEUR (S) n° SIREN 3 . 1 . 9 . 6 . 3 . 2 . 7 . 9 . 0

code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

ELF ATOCHEM S.A.

Forme juridique

S.A.

Nationalité (s) Française

Adresse (s) complète (s)

4/8, cours Michelet, 92 800 PUTEAUX

Pays

FRANCE

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre ☐

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs

☐ oui

☒ non

Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

☐ requise pour la 1ère fois

☐ requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

7 DIVISIONS

antérieures à la présente demande n°

date

n°

date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE

(nom et qualité du signataire)

Michel RIEUX

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DEPARTEMENT DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Pétersbourg AM 1512
75800 Paris Cédex 08
Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

2909859

TITRE DE L'INVENTION :

PROCEDE DE FABRICATION DE LA CYANHYDRINE DE LA METHYL ETHYL GETONE

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

ELF ATOCHEM S.A.
4/8, cours Michelet
92 800 PUTEAUX
FRANCE

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique)

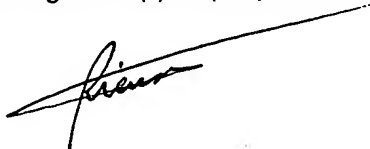
CROIZY Jean-François
68, rue de la Frontière
57 490 CARLING
FRANCE

ESCH Marc
23, rue Goethe
57 800 FREYMING-MERLEBACH
FRANCE

ESQUIROL Gilbert
47, rue de la Forge
37 150 CREUTZWALD
FRANCE

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

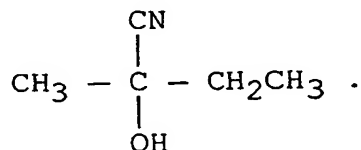
Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire



Michel RIEUX - Le 28 juillet 1999

PROCÉDÉ DE FABRICATION DE LA CYANHYDRINE DE LA MÉTHYL ÉTHYL CÉTONE

La présente invention porte sur un procédé de fabrication de la cyanhydrine de la méthyl éthyl cétone de
5 formule :



10

Cette cyanhydrine est un produit de départ pour la fabrication d'amorceurs de polymérisation azoïques.

A la connaissance de la Société déposante, la préparation de la cyanhydrine de la méthyl éthyl cétone est
15 très peu décrite de manière spécifique dans la littérature. On peut simplement citer l'Exemple III de la demande internationale WO 85/00166 qui décrit la préparation de cette cyanhydrine par réaction de la méthyl éthyl cétone avec le cyanure de sodium et l'acide chlorhydrique dans
20 l'eau. Les inconvénients de cette méthode sont la présence d'eau et de sel en quantités stoechiométriques.

Conformément à la présente invention, il est proposé un procédé pour obtenir la cyanhydrine en question, avec une cinétique rapide, ce procédé étant caractérisé par
25 le fait que l'on fait réagir l'acide cyanhydrique et la méthyl éthyl cétone en présence de diéthylamine comme catalyseur.

Si l'on compare avec la même réaction conduite avec emploi d'une solution de soude comme catalyseur, on
30 constate comme premier avantage une accélération de la vitesse de réaction. Le second avantage que l'on peut mentionner est que, compte tenu de la meilleure activité de la diéthylamine par rapport à la soude, on peut en utiliser moins, ce qui permet de limiter l'apport ultérieur d'acide
35 sulfurique nécessaire pour neutraliser le catalyseur avant purification de la cyanhydrine (avec la soude, le risque de cristallisation du sel Na_2SO_4 est réel et nécessite

éventuellement une filtration, ce qui n'est pas le cas avec une faible quantité d'amine). On peut également souligner qu'il n'est pas nécessaire de travailler en présence de traces d'eau apportées par la soude, ce qui évite
5 d'éventuelles démixtions et limite la teneur en eau et en produits d'hydrolyse dans la cyanhydrine pure (acide formique).

Les réactifs sont généralement introduits initialement dans le réacteur et on vient y ajouter la
10 diéthylamine sous agitation ; on peut également procéder en ajoutant un réactif dans l'autre en présence de diéthylamine. La réaction est équilibrée.

De préférence, on introduit la diéthylamine à raison de 10^{-3} à 5×10^{-3} mole, en particulier à raison de
15 $1,5 \times 10^{-3}$ - 3×10^{-3} mole par mole du réactif en défaut (acide cyanhydrique ou méthyl éthyl cétone).

Conformément à d'autres caractéristiques de la présente invention, on conduit la réaction à la pression atmosphérique, à une température de -20 à 40°C , en
20 particulier de -10 à 30°C , à un pH de 7 à 9, en particulier de 7,5 à 8,5, avec un rapport molaire HCN / méthyl éthyl cétone compris entre 0,90 et 1,10, en particulier entre 0,95 et 1,05, et pendant une durée de 1 à 4 heures, en particulier de 1 à 2 heures.

25 La purification de la cyanhydrine obtenue consiste à neutraliser la diéthylamine (par exemple, avec de l'acide sulfurique), à acidifier pour ne plus déplacer l'équilibre, et à éliminer l'HCN et la méthyl éthyl cétone (en excès ou n'ayant pas réagi) par distillation sous pression réduite,
30 en respectant la température de décomposition de la cyanhydrine.

Les Exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée.

EXEMPLE 1 (comparatif) :Préparation de la cyanhydrine de la méthyl éthyl cétone
avec NaOH comme catalyseur

- 5 Dans un réacteur à double enveloppe de 500 cm³,
préalablement refroidi à environ 0°C, on introduit environ
5 moles d'HCN pur à plus de 99% (environ 200 ml), puis la
quantité équimolaire de méthyl éthyl cétone pure à plus de
99% (environ 400 ml) préalablement refroidie.
- 10 Le mélange est agité mécaniquement, maintenu à
environ 0°C, puis on ajoute environ 500 ppm (soit
1,2 x 10⁻² équivalent) de NaOH sous la forme d'une solution
aqueuse de soude à 300 g/l. On a dû utiliser jusqu'à 5 fois
plus de NaOH que prévu pour démarrer et suivre la réaction.
- 15 du fait que la solution de soude n'est pas complètement
miscible dans le mélange de départ.
- L'avancement de la réaction en fonction du temps
est suivi par des prises d'échantillons (environ 1 à 2 ml)
et dosage de l'HCN n'ayant pas réagi. A l'équilibre, la
- 20 conversion de l'HCN est de 94,5-95%.
- En fin de réaction, la cyanhydrine brute est
stabilisée par ajout d'acide sulfurique pour neutraliser le
catalyseur basique et ramener le pH vers 2.
- La cyanhydrine brute ainsi stabilisée est étêtée
- 25 et strippée à l'air pendant environ 30 minutes sur
évaporateur rotatif sous 150 mbar (l'HCN libre récupéré est
piégé dans la soude). La température est d'environ 40°C
pour limiter la décomposition thermique.
- On obtient ainsi 880 g de cyanhydrine de la méthyl
- 30 éthyl cétone.

Les analyses et puretés obtenues sont rapportées
dans le Tableau 1.

EXEMPLE 2 (de l'invention) :

On reproduit le mode opératoire de l'Exemple 1, excepté que l'on utilise 160 ppm de diéthylamine pure (soit $2,2 \times 10^{-3}$ équivalent) à la place de la solution de soude.

On obtient ainsi 950 g de la cyanhydrine de la méthyl éthyl cétone.

Les analyses et puretés obtenues sont également indiquées dans le Tableau 1.

Tableau 1

Exemple	Pureté en cyanhydrine de la méthyl éthyl cétone (%) (1)	Eau (%) (2)	HCN libre (%) (3)	Méthyl éthyl cétone + impuretés (%) (4)	H ₂ SO ₄ (ppm) (5)
1 (comparatif)	96,74	0,50	0,27	2,49	1750
2 (de l'invention)	98,18	0,21	0,49	1,12	850

(1) dosage HCN total (Deniges)

(2) Karl Fischer (eau provenant des réactifs HCN ou méthyl éthyl cétone et surtout de la soude à l'Exemple 1)

(3) dosage Charpentier-Volhard

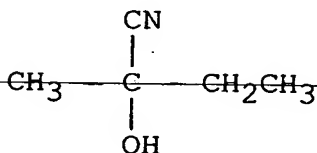
(4) complément à 100%

(5) acidimétrie

REVENDICATIONS

1 - Procédé de fabrication de la cyanhydrine de la méthyl éthyl cétone de formule :

5



10 caractérisé par le fait que l'on fait réagir l'acide cyanhydrique et la méthyl éthyl cétone en présence de diéthylamine comme catalyseur.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on introduit la diéthylamine à raison de 1×10^{-3} à 5×10^{-3} mole par mole du réactif en défaut.

15 3 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que l'on introduit la diéthylamine à raison de $1,5 \times 10^{-3}$ à 3×10^{-3} mole par mole du réactif en défaut.

4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que l'on conduit la réaction à la
20 pression atmosphérique.

5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que l'on conduit la réaction à une température de -20 à 40°C .

25 6 - Procédé selon la revendication 5, caractérisé par le fait que l'on conduit la réaction à une température de -10 à 30°C .

7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que l'on conduit la réaction à un pH de 7 à 9.

30 8 - Procédé selon la revendication 7, caractérisé par le fait que l'on conduit la réaction à un pH de 7,5 à 8,5.

9 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que l'on conduit la réaction avec un
35 rapport molaire HCN / méthyl éthyl cétone compris entre 0,90 et 1,10, en particulier compris entre 0,95 et 1,05.

10 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait que l'on conduit la réaction pendant une durée de 1 à 4 heures, en particulier de 1 à 2 heures.
